

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-305844

(43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/66  
B22D 41/02  
F27D 1/00

(21)Application number : 05-102100

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP  
KYUSHU REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1993

(72)Inventor : NANBU MASAO  
TAKAHASHI HIROKUNI  
TAKANAGA SHIGEYUKI  
MIZUTA YASUTOSHI  
YAMASHITA ICHIRO

## (54) MGO-RESIN-BASED MONOLITHIC REFRACTORY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To impart hot strength and corrosion resistance equivalent to that of shaped refractory to a monolithic refractory used for building or repairing various containers for molten metals.

CONSTITUTION: This MgO-resin-based monolithic refractory contains 8-20 pts.wt. metal powder or alloy powder and 0.5-5 pts.wt. boron carbide and/or calcium boride based on 100 pts.wt. of the refractory material in the monolithic refractory using a liquid resin as a binder for MgO-based refractory material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-305844

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66	T			
	G			
	K			
	P			
B 2 2 D 41/02	A	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-102100	(71)出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22)出願日	平成5年(1993)4月28日	(71)出願人	000164380 九州耐火煉瓦株式会社 岡山県備前市浦伊部1175番地
		(72)発明者	南部 正夫 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内
		(72)発明者	高橋 宏邦 岡山県備前市浦伊部1799番地の1
		(74)代理人	弁理士 小林 英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 MgO-レジン系不定形耐火物

(57)【要約】

【目的】 本発明は各種熔融金属容器の築炉や補修に使用される不定形耐火物に定形耐火物並の熱間強度と耐食性を付与することを目的とする。

【構成】 MgO系耐火材料の結合剤として液状樹脂を用いる不定形耐火物において、耐火材料100重量部に対して金属粉または合金粉を8~20重量部、炭化ホウ素および/またはホウ化カルシウム0.5~5重量部を含有するMgO-レジン系不定形耐火物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MgO系耐火材料の結合剤として液状樹脂を用いる不定形耐火物において、耐火材料100重量部に対して金属粉または合金粉を8～20重量部、炭化ホウ素および／またはホウ化カルシウム0.5～5重量部を含有することを特徴とするMgO-レジン系不定形耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は各種溶融金属容器の築造および補修用に使われるMgO-レジン系不定形耐火物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、常温硬化性を有する不定形耐火物においては、結合剤としてアルミナセメントやリン酸塩などが使用されていた。しかし、アルミナセメントは中間温度域において強度低下を示したり、昇温時に爆裂を起こしやすいなどの欠点があることと、リン酸塩系の結合剤は耐火度や耐食性に難点があることと、特に製鋼用を使用する場合には鋼の品質の関係から必ずしも好ましいものではない。さらに、塩基性材料を使用する不定形耐火物では塩基性材料特有の熱的スポーリングに弱い欠点は、これらのいずれの結合剤でも克服できていない。

【0003】 熱的スポーリングに強い結合としてはカーボンボンドが知られている。このカーボンボンドを形成する結合剤としては従来から使用されているタールやビッチなどと、最近になってよく使用されているフェノール樹脂などの樹脂系の結合剤がある。しかし、カーボンボンドは酸化に弱く、特に気孔率の大きい不定形耐火物ではこの酸化の問題がネックとなっている。

【0004】 このようなカーボンボンドの酸化を抑制するために不定形耐火物にならって、例えば特開昭62-297273号公報に見られるようにフェノール樹脂を使用する不定形耐火物に金属粉を添加する方法が開示されている。この方法は金属粉を5重量%以下添加して、耐酸化性と同時に熱間強度の向上を図るものであるが、気孔率の低い不定形耐火物では耐酸化性を十分発揮してきたが、不定形耐火物では気孔率が高いため、この程度の添加量では耐酸化性が十分とは言えない。この金属粉の添加量をさらに増加すると、今度は耐スポーリング性と耐食性が低下するので、添加量は5重量%以下に押さえられている。

【0005】 また、特開昭62-297273号公報では炭素材料を含有する不定形耐火物において、金属粉と六ホウ化カルシウムを併用する方法が開示されている。この場合も金属粉の添加は5重量%以下であり、やはり気孔率の高い不定形耐火物に適用しても耐酸化性は不十分な方法である。先に本発明者らは、耐食性の低下の面で添加量が制限されていた金属粉末を常識に反して多量に加えた不

定形耐火物を開発した（特願平4-337603号）。これは耐火材料に金属粉または合金粉を8～20重量部添加した樹脂ボンド系不定形耐火物であって、耐酸化性、強度の面で従来の不定形耐火物を越え不定形耐火物に近い性能を発揮するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記特願平4-337603号の金属粉を多量に添加する方法によって、従来の不定形耐火物の範囲を凌ぐ性能をもたらしたが、転炉の装入壁や取鍋の湯当り部のような部位に使用するには熱間強度が不定形耐火物に比較して劣り、さらに一層の熱間強度が要求されるのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは不定形耐火物の熱間特性を改良する方法として、金属粉の多量添加に加えて炭化ホウ素やホウ化カルシウムを使用することにより、熱間強度を著しく向上させることに成功したものである。即ち、本発明はMgO系耐火材料の結合材として液状樹脂を用いる不定形耐火物において、耐火材料100重量部に対して金属粉または合金粉を8～20重量部、炭化ホウ素および／またはホウ化カルシウム0.5～5重量部を含有するMgO-レジン系不定形耐火物である。

【0008】 本発明に使用される耐火材料としては、MgO系耐火材料で、電融マグネシアクリンカー、焼結マグネシアクリンカー、天然マグネシアクリンカーなどの既知のマグネシア質耐火材料を単独で、あるいはこれら材料と合成や天然のドロマイトクリンカー、マグカルシアクリンカー、マグネシア・アルミナスピネルなどと混合して用いることもできる。これらの耐火材料はMgOが50重量%以上であることがスラグ耐食性の上から好ましい。また、本発明においては高耐酸化性の特徴から炭素質材料を併用することもできる。

【0009】 また、不定形耐火物において、特にキャストブルのような場合には、本発明の耐火材料、金属粉、樹脂系結合剤よりなる組成物に対して粗骨材を添加すると、使用中の亀裂の発生や伝播の防止に特に効果がある。この粗骨剤は粒径5mm以上のもので、クリンカー粗砕物、造粒物、れんが屑などが使用でき、素材は使用する耐火材料に合わせて選択される。その使用量は耐火材料100重量部に対して、30～200重量部が適当である。

【0010】 本発明の結合剤は液状樹脂を使用する。結合剤としての樹脂は特に炭素材料を併用する場合に優れた炭化率と結合強度を示すもので、しかも、タールやビッチと異なり、常温硬化性あるいは熱硬化性などの硬化性を任意にとることができるもので、最近では不定形耐火物だけでなく、不定形耐火物にも使用されている。樹脂の種類としてはレゾール型フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の他に、ヘキサミンのような硬化剤との併用で熱硬化性となるノボラック型フェノール樹脂などの熱可塑

性樹脂の通常耐火物に使用されているものが任意に使用できる。

【0011】これらの樹脂を常温硬化性とするためには硬化促進剤としてアルカリ化合物やアルカリ土類化合物を添加することも可能である。使用される液状樹脂はウエッターを兼ねるもので、樹脂そのものが液状のものと、エチレングリコールのような適当な溶媒に固体の樹脂を溶解させたものがある。また、この液状のものをさらに溶媒で希釈して使用することも可能である。

【0012】本発明の特徴の一つは金属粉を多量に使用することにある。金属粉としてはアルミニウム、シリコン、マグネシウム、カルシウムなどの単独あるいは相互の合金であり、具体的にはAl、Mg、Si、Al-Mg、Ca-Si、Al-Si、Al-Si-Mg、Ca-Si-Mg、Ca-Si-Mg-Alなどである。その使用量は耐火材料100重量部に対して8~20重量部、好ましくは10重量部以上である。その使用量が8重量部未満では耐酸化性および強度の向上が不十分であり、また、20重量部を越えると耐酸化性および強度の向上がこれ以上望めないばかりか、応力緩和機能が減少するため耐スポーリング性に問題が生ずるようになる他、耐食性も低下するようになり、いずれも好ましくない。

【0013】本発明のもう一つの特徴は多量の金属粉と共に炭化ホウ素とホウ化カルシウムを単独であるいは両者の混合物を使用することにある。この使用量は耐火材料の100重量部に対して0.5~5重量部である。その使用量が0.5重量部以下では十分な熱間強度が得られず、5重量部以上では耐食性が低下し好ましくない。本発明の不定形耐火物はキャストブル、スタンプ、プラスチック、モルタルの形態で従来通りの溶銑、溶鋼用各種容器の築造だけでなく補修用にも使用することができる。本発明の不定形耐火物の製造方法は従来の方法と同じである。即ち、原料の耐火材料、金属粉、不定形耐火物の種類に応じて慣用の分散剤、解膠剤などを適宜加え、液状の樹脂系結合剤を添加して製造される。

【0014】

【作用】耐火材料に添加された金属粉はれんが気孔中の酸素と反応すると共に結合剤の炭素質の末端の不安定な部分と結合することにより、これら炭素質の酸素との反応を阻止する。また、黒鉛のような炭素質材料を使用した場合にはこの酸化防止にもなる。同時に金属粉としてアルミニウムを使用した場合は炭化物や酸化物になる際

の、さらにはマグネシアとスピネルを形成する際の体積膨張により気孔を閉塞し、施工体外部からの酸素やスラグの拡散侵入を断ち、施工体に耐酸化性、耐食性、強度向上をもたらす。この金属粉の添加効果は、気孔率が20%にも達する不定形耐火物では5重量部以下の添加では、酸素などの酸化性成分の自由な流入により発揮されず、金属粉を多量に使用することによって初めて可能となるのである。

【0015】一方、炭化ホウ素やホウ化カルシウムは、それ自身酸化されてホウ素の酸化物を生じ、マグネシアと反応してガラスや $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ を生じて耐火材料間に新たな結合を生じて熱間強度を向上させると同時に、応力緩和機能により多量金属添加の弊害を除去して耐スポーリング性にも寄与する。この炭化ホウ素とホウ化カルシウムはそれぞれ単独でも効果があるが、両者を併用するとさらに効果的であり、耐食性も向上する。

【0016】さらに、金属粉と炭化ホウ素やホウ化カルシウムとの共存は上記のそれぞれの作用を強調する働きがある。すなわち、ホウ素化合物の存在は金属粉の酸化生成物のスピネル化を促進し、金属粉は耐火材料間の結合生成を推進する。さらに、塩基性耐火材料のスラグ浸透のしやすさも、金属粉が酸化物になる際の体積膨張と、耐火材料間の新たな結合の生成による気孔径の減少、さらにスラグへの金属粉と炭化ホウ素やホウ化カルシウムから生成した酸化物の溶解によるスラグ粘性の増大により、かなりの程度防止することが可能となるのである。

【0017】

【実施例】表1に示すようなマグネシアクリンカーを母材とした配合の不定形耐火物を施工した。その施工体を1000℃で3時間熱処理した後の物性の測定値、1000℃で3時間の酸化試験、および塩基度(C/S)3.4のスラグによる回転浸食試験の結果を同じく表1に示す。なお、実施例1~3と比較例1はマグネシア系キャストブル、実施例5と比較例2はマグネシア・カーボン系キャストブル、実施例4はマグネシア・カーボン系スタンプ材、実施例6は実施例2にマグネシア系粗骨材を等量加えたものである。実施例および比較例とも何れも流動性や硬化性などの作業性は良好であり問題なかった。

【0018】

【表1】

		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
配 合 ( 重 量 部 )	マグネシア	100	100	100	93	93	100	100	100
	粉状ピッチ				3	3			3
	鱗状黒鉛				4	4			4
	マグネシア粗骨 20-5mm						100		
	Al金属粉	10	12		12	14	12	10	4
	Al-Mg合金粉			12					6
	炭化ホウ素	2		1	2	1			
	ホウ化カルシウム		3	1		2	3		
	液状フェノール樹脂	12.5	13.0	13.0	6.5	13.5	13.0	12.5	13.5
	1000℃熱処理後物性値 見掛け気孔率 %	18.9	19.3	20.2	13.4	22.4	14.2	18.8	19.2
カサ比重		2.64	2.59	2.56	2.93	2.49	2.86	2.62	2.58
圧縮強さ kg/cm <sup>2</sup>		935	975	891	794	849	740	598	674
熱間曲げ強さ kg/cm <sup>2</sup> (at 1400℃)		161	158	172	214	169	—	83	96
脱炭面積率 %		18	19	17	14	16	17	28	24
溶損量 mm		5	4	2	2	4	3	8	7

【0019】表1に示すように、金属粉を多量に添加しただけで炭化ホウ素やホウ化カルシウムを添加していない試料（比較例1）に較べて、炭化ホウ素またはホウ化カルシウムを添加した本発明（実施例1、2）はいずれも施工体の緻密化が促進されているため熱間強度が優れていることがわかる。耐食性については、塩基性スラグによる溶損量は金属粉と炭化ホウ素やホウ化カルシウムとの併合添加により改善され、金属粉に炭化ホウ素とホウ化カルシウムを共に添加する（実施例3）と溶損量が著しく低減している。

【0020】以上の結果はマグネシア・カーボン系の材料についても同様のことが言える（実施例4、5と比較例2）。本発明の不定形耐火物を交換可能な転炉のボト

ムに使用したところ、従来の定形耐火物の損耗量 0.8～0.9 mm/ch、ボトム寿命2000chと同一レベルにすることができた。このため従来の定形耐火物積みによる作業工数 320時間・人を不定形耐火物による本発明では50時間・人に減ずることができた。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば不定形耐火物に金属粉と炭化ホウ素やホウ化カルシウムとを併合添加してあるので、施工体の緻密化が向上し、熱間強度ならびに耐食性を向上できる。その結果、不定形耐火物の寿命を定形耐火物並に延長することが可能となり、その効果は多大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 D 41/02	C	7511-4E		
F 2 7 D 1/00	N	7603-4K		
(72)発明者 高長 茂幸			(72)発明者 水田 泰稔	
岡山県備前市香登西433番地の2			岡山県岡山市長岡67番地の53	
			(72)発明者 山下 一郎	
			岡山県備前市新庄1155番地の3	